

Скрипченко С.Ю., Титова С.М., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РЕЭКСТРАКЦИИ УРАНА ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБАМИДА

*Аннотация:* Исследован процесс реэкстракции урана из трибутил фосфата растворами карбамида. Установлено, что степень извлечения урана увеличивается с ростом температуры и концентрации мочевины в растворе. Применение на стадии реэкстракции растворов с содержанием карбамида свыше 4 моль/дм<sup>3</sup> приводит к извлечению более 90% урана из насыщенной органической фазы. При этом, проведение карбамидной реэкстракции при объемном соотношении органической и водной фаз (4-8):1, обеспечивает получение реэкстрактов с содержанием урана 200-240 г/дм<sup>3</sup>.

*Ключевые слова:* реэкстракция урана; трибутил фосфат; мочевина; азотная кислота.

*Abstract:* The process of uranium stripping from tributyl phosphate by urea solutions was investigated. The uranium stripping increases with increasing urea content and rising temperature. The urea concentration in the solution should be above 4 mol/L to achieve efficient single-stage stripping of uranium from a loaded organic phase (more than 90%). Strip product solutions containing 200-240 g/L uranium were prepared by stripping using highly concentrated urea solutions at an organic/aqueous phase volume ratio of (4-8):1.

*Keywords:* uranium stripping; tributyl phosphate; urea; nitric acid.

### Введение

В ходе исследований, направленных на выбор режимов проведения электрохимического восстановления шестивалентного урана до четырехвалентного состояния в реэкстрактах, установлено, что эффективность процесса возрастает с увеличением концентрации урана в растворе [1]. В большинстве промышленных схем экстракционного аффинажа урана с применением трибутил фосфата (ТБФ) для реэкстракции используют подкисленную воду (0,05-0,1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>) [2, 3]. Из-за большого потока реэкстрагирующего раствора, данный метод не позволяет получить реэкстракт с концентрацией урана более 100-120 г/дм<sup>3</sup>. Поэтому, для увеличения содержания урана, требуется изменение реагентного способа его извлечения из насыщенной органической фазы.

В данной работе исследована возможность повышения содержания урана в реэкстрактах за счет использования на стадии реэкстракции из ТБФ растворов мочевины, показавших эффективность в ряде схем переработки ядерного топлива [4, 5].

### Методика выполнения экспериментов

В качестве экстрагента в работе был использован 30%-ый ТБФ в керосине ShellSol D90. Экстракцию проводили в делительной воронке при комнатной температуре (20-25°C) из растворов с содержанием 200 г/дм<sup>3</sup> U(VI) и 100 г/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, приготовленных путем растворения технического полиураната аммония в азотной кислоте. Объемное соотношение органической и водной фазы (О:В) было равно 1:1. Насыщенная органическая фаза содержала 90 г/дм<sup>3</sup> U(VI) и 0,25 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Процесс реэкстракции урана из ТБФ проводили растворами мочевины (0,1-12 моль/дм<sup>3</sup>) и азотной кислоты (0,05 моль/дм<sup>3</sup>) при О:В = (1-10):1 и температуре 20-60°C. Перемешивание фаз осуществляли в полипропиленовых пробирках при помощи ротационного встряхивателя со скоростью 90 об/мин и углом поворота 90°. Разделение фаз проводили в делительной воронке.

Концентрацию урана в водной фазе определяли с помощью ICP-AES. Содержание урана в органической фазе рассчитывали по массовому балансу.

### Результаты и их обсуждение

По данным проведенных экспериментов, использование растворов мочевины на стадии реэкстракции, приводит к извлечению урана из органической фазы в водную фазу, при этом степень извлечения урана, увеличивается, с ростом содержания карбамида в реэкстрагирующем растворе (рис. 1). При концентрации мочевины в интервале от 4 до 12 моль/дм<sup>3</sup> степень извлечения урана превышает 90%, что 1,5-2 раза больше, чем при реэкстракции слабыми растворами азотной кислоты.

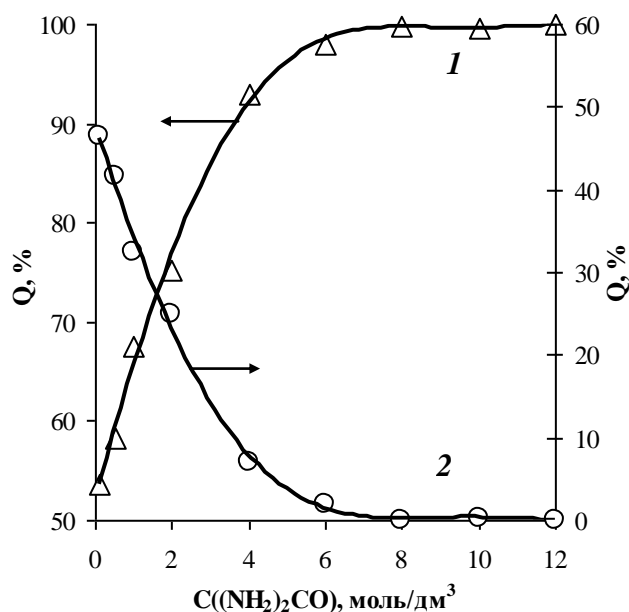


Рис. 1. Распределение урана между водной (1) и органической (2) фазами при реэкстракции из ТБФ растворами мочевины (О:В = 1:1)

Высокая степень извлечения урана при реэкстракции растворами мочевины объясняется образованием более прочных, чем сольват  $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 2 \text{ТБФ}$ , комплексов нитрата уранила с карбамидом:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 5(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [6]. С ростом концентрации  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  в реэкстрагирующем растворе, равновесие реакции, все больше, смещается в сторону разрушения сольвата  $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 2\text{ТБФ}$  и перехода урана из органической фазы в водную фазу. Помимо извлечения урана, также возможно вытеснение азотной кислоты из органической фазы из-за разрушения сольвата  $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$  за счет образования нитрата мочевины –  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{HNO}_3$ .

В таблице 1 представлена зависимость степени извлечения урана из ТБФ от числа ступеней реэкстракции при использовании растворов различного состава. Процесс реэкстракции проводили слабым раствором азотной кислоты ( $0,05 \text{ моль/дм}^3$ ), а также растворами карбамида ( $1-8 \text{ моль/дм}^3$ ) при  $\text{О:В} = 1:1$  и температуре  $20-25 \text{ }^\circ\text{C}$ . На каждой ступени реэкстракции органическую фазу перемешивали с новой порцией реэкстрагирующего раствора. Процесс вели до полного извлечения урана из ТБФ. Согласно результатам исследований, применение мочевины взамен азотнокислых растворов позволяет сократить число ступеней реэкстракции в 2-3 раза.

Таблица 1

*Степень извлечения урана из ТБФ при многоступенчатой реэкстракции растворами различного состава*

Состав раствора, моль/дм <sup>3</sup>		Ступени реэкстракции					
		1	2	3	4	5	6
$\text{HNO}_3$	0,05	47,90	27,60	15,07	7,17	1,98	0,28
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	1	58,53	33,74	7,41	0,32	-	-
	2	69,16	28,31	2,53	-	-	-
	4	90,71	7,62	1,67	-	-	-
	8	93,93	6,07	-	-	-	-

Реакция образования сольватного комплекса нитрата уранила и ТБФ является экзотермической и увеличение температуры сдвигает равновесие экстракции влево [2, 3]. Поэтому, в ходе данных исследований, были проведены эксперименты по реэкстракции урана из насыщенной органической фазы растворами мочевины при повышенных температурах. Результаты исследований представлены на рисунке 2. По данным экспериментов, степень извлечения урана из ТБФ увеличивается с ростом температуры в интервале концентраций мочевины в исходном реэкстрагирующем растворе от  $0,1$  до  $4 \text{ моль/дм}^3$ . При реэкстракции растворами с содержанием карбамида более  $4 \text{ моль/дм}^3$  влияние температуры нивелируется, так как за счет протекания процессов комплексообразования, происходит практически полное извлечение урана из насыщенной органической фазы.

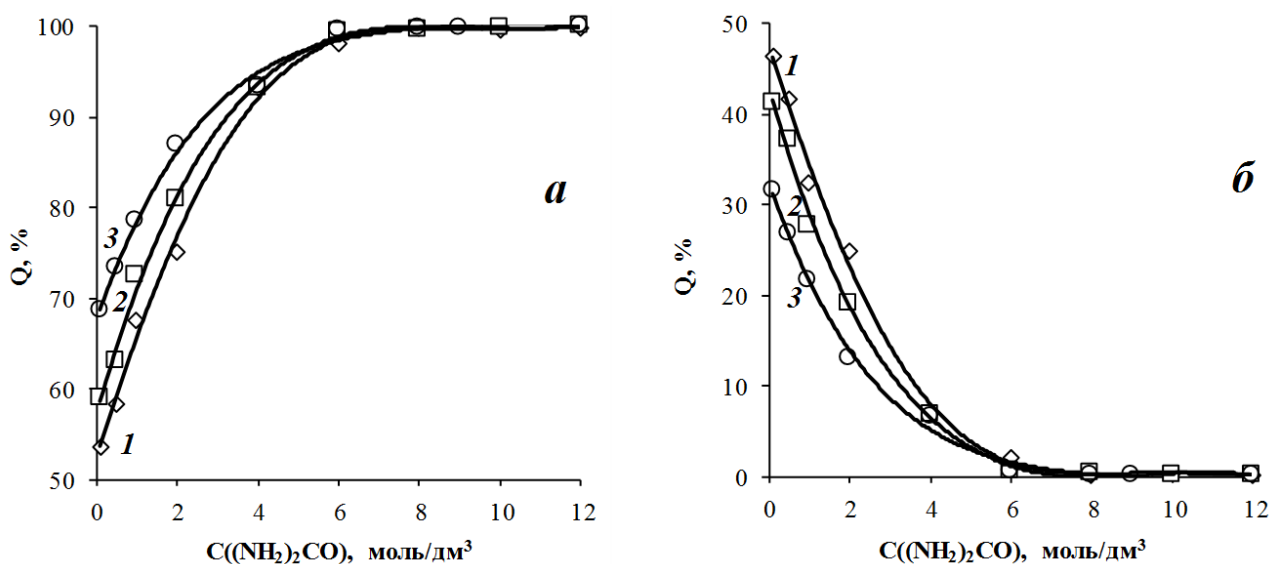


Рис. 2. Влияние температуры на распределение урана между водной (а) и органической (б) фазами при реэкстракции растворами мочевины (О:В = 1:1):  
1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C.

Для оценки возможности увеличения концентрации урана в реэкстрактах была проведена серия экспериментов по реэкстракции урана из ТБФ растворами мочевины и азотной кислоты при различном объемном соотношении органической и водной фаз. Процесс реэкстракции проводили при комнатной температуре. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3. Проведенные исследования показали, что за счет регулирования содержания карбамида в реэкстрагирующем растворе и соотношения фаз, возможно получение реэкстрактов с концентрацией урана более 200 г/дм<sup>3</sup>, что в конечном итоге обеспечит снижение объема оборотных растворов.

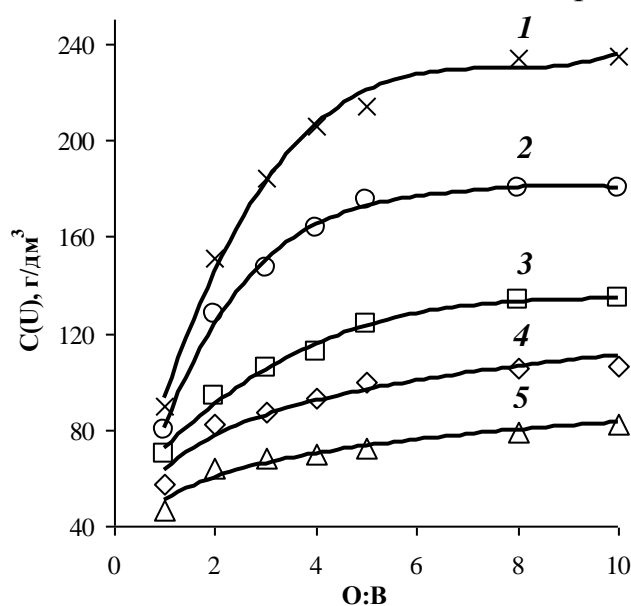


Рис.3. Зависимость концентрации урана в реэкстракте от соотношения потоков органической и водной фаз и состава реэкстрагирующего раствора:  
1 – 8 моль/дм<sup>3</sup>  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ; 2 – 4 моль/дм<sup>3</sup>  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ; 3 – 2 моль/дм<sup>3</sup>  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ;  
4 – 1 моль/дм<sup>3</sup>;  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ; 5 – 0,05 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ .

## **Заключение**

Проведенные исследования показали высокую эффективность применения растворов карбамида для экстракции урана из ТБФ. Использование мочевины на стадии экстракции обеспечивает высокую степень извлечения урана из насыщенной органической фазы, что позволяет сократить число ступеней экстракции и снизить объемы оборотных растворов. За счет регулирования объемного соотношения органической и водной фаз при карбамидной экстракции возможно получение экстрактов с концентрацией урана 200-240 г/дм<sup>3</sup>.

## **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ на 2015-2017 гг. (СП-593.2015.2).

## **Библиография**

1. Скрипченко С.Ю., Титова С.М., Смирнов А.Л. Стабилизация урана (IV) при электрохимическом восстановлении в растворах экстракции // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVI Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 120-летию со дня. рожд. акад. Н.Н. Семенова, Екатеринбург, 27-29 апреля 2016 г. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. С. 393-394
2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М.: Руда и металлы. 2006. 396 с.
3. Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. The Chemistry of the Actinide and Transactinide, 4th ed. Netherlands: Springer. 2010. Vol. 1–6. 4191 p.
4. Пат. 2114469 Российская Федерация, МПК B01D 59/00, G21F9/06, G21C19/46. Способ экстракционной переработки урансодержащих растворов / Г.П. Хандорин [и др.]; Сибирский химический комбинат. – № 97100868/25; заявл. 22.01.1997; опубл. 27.06.1998.
5. Пат. 2170964 Российская Федерация, МПК B01D 59/00, G21F9/06, G21C19/42. Способ экстракционной переработки урансодержащих растворов / В.Г. Балахонов [и др.]; Сибирский химический комбинат. – № 99124287/06; заявл. 16.11.1999; опубл. 20.07.2001.
6. Кобец Л.В., Костюк Н.Н. Комплексообразование в системе  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32. – № 4. – С. 1057-1060.